

Запорожець О. А., Іванько Л. С., Капітан О. О.

ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ У ПИТНІЙ ВОДІ ІММОБІЛІЗОВАНИМ АЛІЗАРИНОМ

Адсорбційно закріплений на кремнеземі алізарин запропонований як твердофазний реагент для сорбційно-спектроскопичного та візуально-тестового визначення флуориду. Межа виявлення становить $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Лінійність градієнтного графіка прослідковується до $2,0 \text{ мг/дм}^3$. Метод виявився придатним для аналізу питної води.

Флуорид належить до токсикантів, вміст яких у питній воді суворо регламентується [1,2]. ГДК флуориду у водах побутового та санітарно-господарського призначення становить $1,5 \text{ мг/дм}^3$ [2]. Для визначення флуориду у природних водах рекомендовано фотометричні методики, що ґрунтуються на знебарвленні цирконій-алізаринового лаку [3] та комплексу ZnTV з ксиленоловим оранжевим (КО) [4]. Недоліками методів є тривалість аналізу, невисока відтворюваність результатів, а також непридатність для застосування поза межами лабораторії. Сорбційно-спектроскопична та візуально-тестова (ВТ) методики визначення ґрунтуються на вилученні на ППУ тіюціанатних комплексів Fe(DT) у присутності флуориду [5]. Застосування цих методик обмежено невисокою вибірковістю щодо сульфат-та хлорид-іонів. Для сорбційно-спектроскопичного та ВТ визначення флуориду запропоновано також системи «іммобілізований на ксерогелі кремнієвої кислоти $\text{KO} - \text{ZnW}$ у розчині» [6] та імпрегнований на целюлозі цирконій-алізариновий лак [7], однак через відсутність концентрування вони не дозволяють визначати флуорид на рівні ГДК.

Метою роботи була розробка методик сорбційно-спектроскопичного та ВТ визначення флуориду на основі системи «іммобілізований на силікагелі (СГ) алізарин (Аліз) - ZnTV у розчині».

Реагенти та апаратура. В роботі використовували алізарин (Merck, Німеччина), HCl «ос. ч.». Воду та толуол («ч») очищали відповідно до [8]. Силікагель марки L 40/100 (СГ) (Chemapol, Прага, Чеська Республіка) промивали послідовно HCl (1 : 1) та бідистильованою водою і висушували при $383 \pm 5 \text{ K}$. Вихідний розчин солі Zr(IV) $0,1 \text{ моль/дм}^3$ та Hf(IV) $0,1 \text{ моль/дм}^3$ готували розчиненням їх хлоридів кваліфікації ч. д. а. в $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ [9] та стандартизували комплексометрично [10]. Розчин NaF $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ та BaCl_2 1 моль/дм^3 готували розчиненням препаратів кваліфікації «ос. ч» у дистильованій воді. Робочі розчини готували шляхом розбавлення вихідних безпосередньо перед проведенням експерименту.

Спектри дифузного відбиття сорбентів реєстрували спектрофотометром Spesord M40 (Німеччина). Кислотність розчинів вимірювали скляним електродом за допомогою універсального іонметра ЕВ-74.

У роботі використовували модифікований сорбент (Аліз-СГ), отриманий сорбцією алізарину з толуольного розчину. Ємність сорбенту за реагентом становила $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$. Сорбцію Zr(IV) Аліз-СГ проводили у статичному режимі. Для цього 200 см^3 досліджуваного розчину перемішували упродовж 15 хв з $0,200 (\pm 0,001) \text{ г}$ сорбенту. Ємність сорбенту (а, моль/г) розраховували за формулою: $a = (\text{Co} - [\text{C}]) \cdot V/m$, де V - об'єм розчину, дм^3 ; m - маса сорбенту, г.

Результати та їх обговорення

В основу сорбційно-спектроскопичного та ВТ визначення флуориду покладено конкурентну реакцію у системі «іммобілізований Аліз - розчин ZnTV у присутності флуориду».

Дослідження взаємодії іммобілізованого Аліз з іонами металів показало, що при $\text{pH} = 3,0$ при кімнатній температурі комплексоутворення (кольорова реакція на поверхні) спостерігається лише для ZnTV і HfIV . Ізотерма сорбції ZnTV на поверхню Аліз-СГ за цих умов наведена на рис. 1.

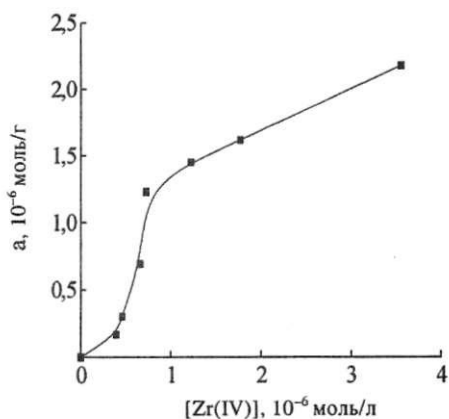


Рис. 1. Ізотерма сорбції Zr(IV) Аліз-СГ: V = 5 мл, m = $0,050 \pm 0,001 \text{ г}$; pH = 3,0; a = $5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$; T = $295,0 \pm 0,5 \text{ K}$

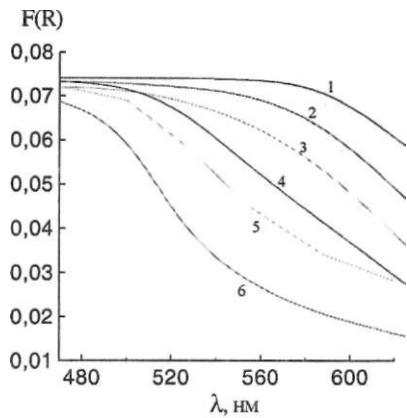


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття Аліз-СГ у функції Кубелки- Мунка з адсорбованим у присутності флуориду ZnTV): V = 200 СМ³; m = 0,2 ± 0,001 г, Cz,m = 5,0·10⁻⁵ моль/дм³, Ср_ф, 10⁻⁵ моль/дм³: 0,0(1), 2,0(2), 4,0(3), 6Д4), 8,0(5), 16,0(6)

Ізотерма сорбції належить до S-типу, що може бути зумовлено сорбцією Zr(IV) у вигляді полімерних гідросокомплексів. На рис. 2 наведено спектри відбиття Аліз-СГ з адсорбованим у присутності флуориду ZnTV). Видно, що при сталій концентрації ZnTV) у розчині аналітичний сигнал при λ = 555 нм зменшується пропорційно збільшенню концентрації флуориду. Ця властивість може бути покладена в основу сорбційно-спектроскопічного визначення флуориду у розчині. Забарвлення сорбентів змінюється від червоно-фіолетового до жовтого при збільшенні вмісту аналіту у розчині, що може бути використано для напівкількісного візуального тест-визначення флуориду.

У результаті дослідження зміни величини аналітичного сигналу залежно від рН розчину, співвідношення об'єму розчину та маси наважки сорбенту, часу контактування фаз, концентрації ZrTV) у розчині встановлено оптимальні умови визначення флуориду: V = 200 СМ³, m = 0,2 г, рН = 3,0, C^{ов}) = 5 · 10⁻⁵ моль/дм³. Дослідження впливу сторонніх іонів на величину аналітичного сигналу показало, що визначенню 1,6 · 10⁻⁴ моль/дм³ флуориду не заважають (кратні кількості): LM, LZM, Cd(H), Co(IG), Cu(H), Ni(H), Zn(П), РЬ(П) (10⁵); Al(Ш), FeOH), Sn(IV) (10²), а також аніони Сr. N Oj (10⁵), (10); цитрат-, ацетат- (0,1) та фосфат-іони (1).

На основі проведених досліджень розроблені сорбційно-спектроскопічна та ВТ методики визначення флуориду.

Сорбційно-спектроскопічне визначення флуориду здійснювали таким чином. Для побудови градуального графіка (ГГ) готували серію розчинів (200 см³) з концентрацією Zr(IV) 5,0 · 10⁻⁵ моль/дм³, флуориду: 0,0; 20; 40; 80 та 160 мкмоль/дм³ та рН = 3,0, дотримуючись такого порядку змішування реагентів: НСl, розчин Zr(IV), NaF, дистильована вода. Розчини

Таблиця 1. Залежність функції Кубелки - Мунка та основних кольориметричних характеристик від концентрації флуориду (y = b + a · C_f, мг/дм³)

де	Параметру	a	b	r	МВ, ³ мг/дм
А	AF	12 ± 1	28 ± 1	0,986	0,2
	AE	12 ± 1	28,0 ± 0,9	0,961	0,2
	AL	-12 ± 1	-7 ± 2	0,992	0,3
	AS	6,5 ± 0,6	27,9 ± 0,6	0,995	0,2
	AT	8,4 ± 0,8	0,1 ± 0,7	0,983	0,2
с	AE	17 ± 1	10 ± 1	0,988	0,2
	AL	-11 ± 2	-5 ± 1	0,963	0,5
	AS	7,4 ± 0,4	8,3 ± 0,4	0,994	0,3
	AT	11,5 ± 0,6	2,6 ± 0,6	0,993	0,2

перемішували з 0,2 г Аліз-СГ упродовж 15 хв, сорбенти відділяли і реестрували коефіцієнт дифузного відбиття вологих зразків при λ = 555 нм. Параметри градуального графіка (ГГ) наведено у табл. 1. Лінійність ГТ зберігається до 2,0 мкг/см³, МВ становить 0,2 мкг/см³. Для перевірки метрологічних характеристик розробленої методики були проаналізовані стандартні розчини флуориду. Результати, наведені у табл. 2, свідчать про задовільну правильність та відтворюваність результатів. Макро- та мікрокомпоненти води не заважають визначенню флуориду. Вплив сульфату при 10-кратному надлишку може бути усунений осадженням його у вигляді ВаSO₄.

Для обґрунтування діапазону та кроку ВТ шкали використали метод кольориметрії [11]. Результати спектроскопічних досліджень представляли у системах XYZ та CIELab. Загальна кольорова відмінність (ΔE), відмінність за світлістю (AL), насиченістю (AS) та кольоровим тоном (AT), розраховані для стандартних джерел випромінювання (ДВ) А і С, залежать лінійно від концентрації флуориду у розчині. У табл. 1 наведено параметри відповідних ГТ для визначення флуориду. Найбільша чутливість досягається при використанні ж аналітичного відгуку ΔE.

Таблиця 2. Вміст флуориду у різних об'єктах, мкг/ см³

Зразок	СДВ		ВТ		СФ	
	Введено	Знайдено	Введено	Знайдено	Введено	Знайдено
Стандартний розчин	0,5	0,49 ± 0,02	0,5	0,5 ± 0,1	—	—
Те саме	0,8	0,80 ± 0,03	0,8	0,8 ± 0,1	—	—
»	1,5	1,50 ± 0,05	1,5	1,5 ± 0,2	—	—
Вода «Ордана»*	0	0,7 ± 0,04	0	0,6 ± 0,2	0	0,7 ± 0,05

* Вміст флуориду 0,6-1,5 мг/дм³.

Таблиця 3. Метрологічні характеристики методик визначення флуориду

Метод детектування	Індикаторна система (носії)	pH _{опт}	МВ, мг/дм ³	Не заважають визначенню іони (кратні кількості)	Час аналізу, хв	Література
СФ	Алізаринкомплексон + + Се(III)	5,0–5,2	5,0	Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe(II, III), Ni, Pb, Zn, V, Be, Ca, BO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	100	[4]
	Алізарин С + + Zr(IV)	0,3–0,8	0,5	Al (0,2), PO ₄ ³⁻ (5), Fe(III) (2), Cl ⁻ (10 ³), SO ₄ ²⁻ (400), Ti, Th,	70	[12]
СДВ	Zr (IV) + + КО-КГ	1,5	1,0	ЛМ(190), Ca(25), Mg(10), Fe(III)(5), Al(4), Cl ⁻ (250), CO ₃ ²⁻ (2,5), SO ₄ ²⁻ (25), NO ₃ ⁻ (6)	30	[6]
	SCN ⁻ + Fe(III) (ППУ)	2,8–3,0	1,0	NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , ЕДТА, цитрат-іони	70	[5]
	Zr(IV) + + алізарин-СГ	2,8–3,2	0,2	ЛМ, ЛЗМ, ВМ, NO ₃ ⁻ (10 ³); Cl ⁻ (10 ⁴), Fe, Ti, PO ₄ ³⁻ , BO ₃ ²⁻ (10 ²), SO ₄ ²⁻ (10)	40	Розроблений
ВТ	Алізарин-С + + Zr(IV) (целюлоза)	1,0–3,0	20	ЛМ, ЛЗМ, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, NO ₃ ⁻ (10 ³); PO ₄ ³⁻ , Cr(III), Mn(II) (500); SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ (10 ²); Al, Fe (20); C ₂ O ₄ ²⁻ , тартрати (10)	30	[7]
	Zr (IV) + + КО-КГ	1,5	1,0	ЛМ(190), Ca(25), Mg(10), Fe(III)(5), Al(4), Cl ⁻ (250), CO ₃ ²⁻ (2,5), SO ₄ ²⁻ (25), NO ₃ ⁻ (6)	30	[5]
	Zr (IV) + + алізарин-СГ	2,8–3,2	0,2	ЛМ, ЛЗМ, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, NO ₃ ⁻ (10 ³); Cl ⁻ (10 ⁴), Fe, Ti, PO ₄ ³⁻ , BO ₃ ²⁻ (10 ²), SO ₄ ²⁻ (10), тартрат, ацетат, цитрат (0,01)	30	Розроблений

Кольорову шкалу для ВТ визначення флуоридів отримували таким чином: серію розчинів (200 см³) з концентрацією Zr(IV) 5,0 · 10⁻⁵ моль/дм³ та флуориду: 0,0; 20; 60; 120 та 170 мкмоль/дм³ й pH = 3,0 перемішували з 0,2 г Аліз-СГ упродовж 15 хв, сорбенти відокремлювали від розчину. У вологому вигляді шкала стійка упродовж 2 місяців і дозволяє визначати флуорид у межах концентрацій 0,2–2,0 мг/дм³. За даними кольориметричних характеристик отримали імітат шкали.

Визначення флуориду у питній воді «Ордана» проводили таким чином. До 200 см³ води «Ордана» додавали 0,2 см³ 1 моль/дм³ ВаСь і перемішували розчин. Після закінчення седиментації осаду (через 15 хв) у мірну колбу ємністю 200 см³ відбирали аліквотну частину розчину об'ємом 100 см³, 1,0 см³ 1,0 моль/дм³ HCl та 1,0 см³ 1,0 · 10⁻² моль/дм³ розчину ZnTV) та додали дистильованою водою до мітки. Розчин перемішували з 0,2 г Аліз-СГ упродовж 15 хв, сорбент відокремлювали і порівнювали його забарвлення із тест-шкалою. У сорбційно-спектроскопічному варіанті реєструва-

ли коефіцієнт дифузного відбиття вологих зразків при λ = 555 нм, а вміст флуориду знаходили за ГГ. Отримані результати наведено у табл. 2.

Правильність аналізу контролювали фотометричним методом [12]. При цьому вплив матриці дослідженої води враховували, використовуючи метод добавок. Наведені у таблиці дані свідчать про задовільну правильність і відтворюваність розробленої методики та можливість її використання для контролю за вмістом флуориду у питній воді на рівні та нижче (0,1) ГДК.

У табл. 3 порівнюються основні метрологічні характеристики розроблених та відомих методик визначення флуориду. Дані таблиці свідчать, що розроблені методики за чутливістю не поступаються кращим фотометричним і переважають відомі сорбційно-спектроскопічні та ВТ методики. Крім того, використання Аліз-СГ дозволило підвищити вибірковість визначення, а також скоротити час аналізу. Методики прості та зручні у виконанні, а ВТ - придатна для застосування у польових умовах.

1. Беспамятное Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде- Л.: Химия, 1985.-528 с.
2. Перечень временно допущенных к использованию МВИ содержания компонентов в природных и сточных водах- Харьков: Госкомгидромет 1988.-31 с.

3. ПерринД. Органические аналитические реагенты / Пер. с англ.- М.: Мир, 1967.-432 с.
4. Пришвин Р. Аналитическое применение ЭДТА кислоты и родственных соединений.-М.: Мир, 1975.-531 с.
5. Набиванец Б. К., Сухан В. В., Кохненко Т. В., Сухан Т. А. // Журн аналит. хим.- 1998,-Т.53.-№.2.-С. 136-139.

6. Моросанова Е. И., Великородный А. А., Мышлякова О. В., Золотое Ю. А. II Журн. аналит. хим.- 2001.- Т. 56 - № 3.- С. 320-326.
7. Амелин В. Г. Тест-системы для определения галогенидов // Журн. аналит. хим.- 1998 - Т. 53 - № 8.- С. 868 - 874.
8. Методы анализа чистых химических реагентов.- М., 1984.
9. Коростелев Т. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.-М., 1967.
10. Горюшина В. Г., Романова Е. В. //Зав.лаб.-1952.- Т. 23.- С. 781.
11. Кириллов Е. А. Цветоведение- М.: Легпромбытиздат, 1987.-128 с.
12. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура.- М.: Химия, 1968,- 386 с.

О. А. Zaporozhets, L. S. Ivanko, O. O. Kapitan

DETERMINATION OF FLUORIDE IN DRINKING WATER WITH ALIZARIN IMMOBILIZED

The solid-phase reagent on the base of alizarin adsorbed on the silica has been proposed for visual-test and sorption-spectroscopic determination of fluoride. The detection limit is 0,2 ppm. The linearity of calibration graph is observed till 2,0 ppm. The method has been applied to determine the fluoride in drinking water.